

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225635

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl. C08G 63/52
// C08G 63/91

(21)Application number : 07-116111 (71)Applicant : WAKAYAMA PREF GOV
MIYASOU CHEM KK(22)Date of filing : 15.05.1995 (72)Inventor : KUBOTA SHIZUO
ITO OSAMU
MIYAMOTO HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 06138762 Priority date : 21.06.1994 Priority country : JP
06316285 20.12.1994 JP

(54) METHOD AND APPARATUS FOR RECLAIMING UNSATURATED POLYESTER SCRAP

(57)Abstract:

PURPOSE: To reclaim unsaturated polyester resin scraps formed in the production of, e.g., buttons to obtain an industrially useful material by chemically treating the scraps.

CONSTITUTION: Unsaturated polyester resin scrap are decomposed with a glycol to obtain glycols raw material. This glycols raw material is reacted with an unsaturated dibasic acid and a saturated dibasic acid to prepare an unsaturated polyester resin. And also, it is reacted with a diisocyanate compound to synthesize a polyurethane resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2701012

[Date of registration] 03.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-225635

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/52	N P N		C 0 8 G 63/52	N P N
// C 0 8 G 63/91			63/91	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-116111

(22)出願日 平成7年(1995)5月15日

(31)優先権主張番号 特願平6-138762

(32)優先日 平6(1994)6月21日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平6-316285

(32)優先日 平6(1994)12月20日

(33)優先権主張国 日本(J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年3月14日

社団法人日本化学会発行の「日本化学会第67春季年会

1994年講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71)出願人 591023594

和歌山県

和歌山県和歌山市小松原通1-1

(71)出願人 594104814

宮惣ケミカル株式会社

和歌山県田辺市湊416

(72)発明者 久保田 静男

和歌山県伊都郡かつらぎ町東浜田567番地

(72)発明者 伊藤 修

和歌山県和歌山市満屋292番地7

(72)発明者 宮本 博行

和歌山県田辺市湊416 宮惣ケミカル株式

会社内

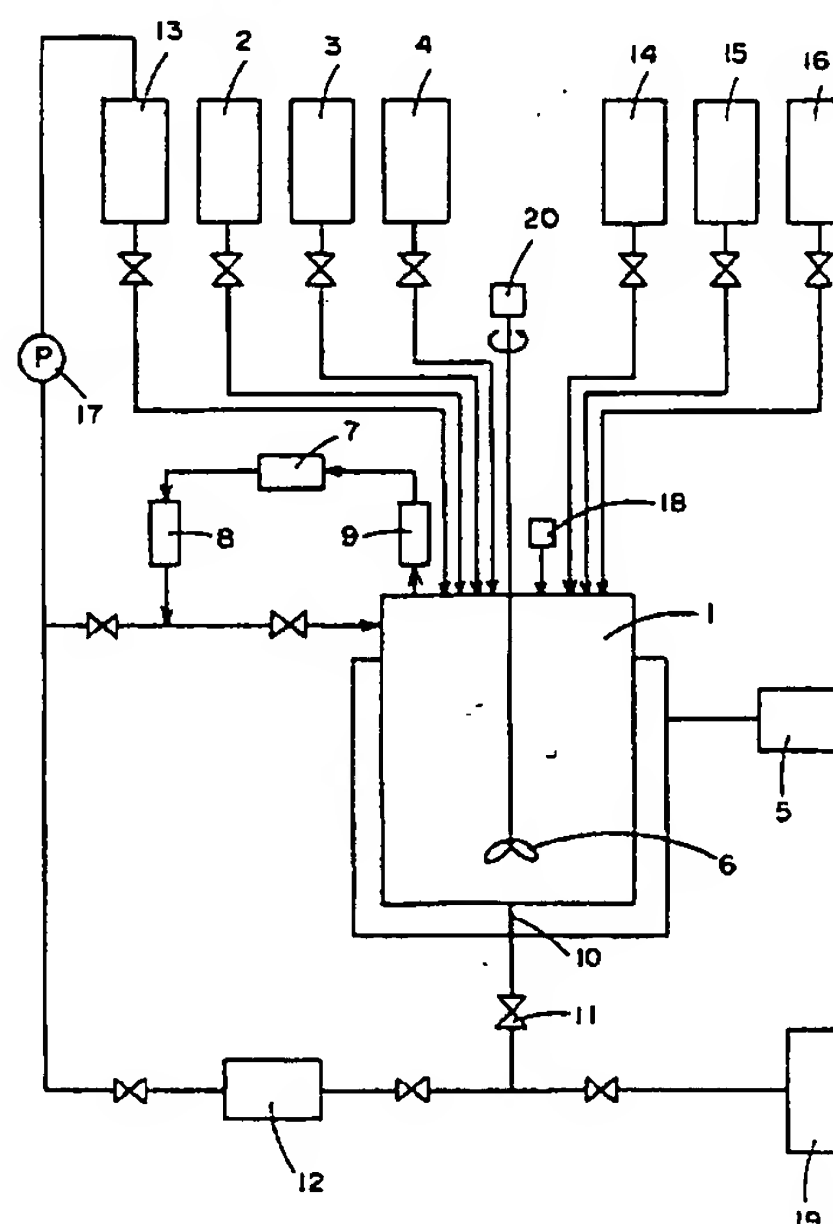
(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法および再利用装置

(57)【要約】

【目的】 たとえばボタンの製造の結果得られる不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を化学的に処理して工業的に有用な原料を得ることによって廃棄物の再利用を図り得る方法およびその方法を実施するための装置を提供する。

【構成】 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物をグリコールを用いて分解することによってグリコール類原料を得る。このグリコール類原料を不飽和二塩基酸および飽和二塩基酸と反応させて、不飽和ポリエステル樹脂を合成することができる。また、グリコール類原料をジイソシアネート化合物と反応させて、ポリウレタン樹脂を合成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物をグリコールを用いて分解することによってグリコール類原料を得る工程を備える、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項2】 前記グリコールを用いた分解は、圧力下で行なうことを特徴とする、請求項1記載の不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項3】 前記グリコール類原料を二塩基酸と反応させて、不飽和ポリエステル樹脂を合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2に記載の不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項4】 前記グリコール類原料をジイソシアネート化合物と反応させて、ポリウレタン樹脂を合成する工程をさらに備える、請求項1または請求項2に記載の不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法。

【請求項5】 ステンレス製反応容器と、前記反応容器内にグリコールを注入するための第1の注入手段と、

前記反応容器内に触媒を注入するための第2の注入手段と、

前記反応容器内に不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を注入するための第3の注入手段と、

前記反応容器を加熱するための加熱手段と、

前記反応容器内を冷却するための冷却手段と、

前記反応容器内の反応液を攪拌するための攪拌機と、

前記反応容器内から発生する昇華する成分を含む揮発性成分を液化するための冷却器と、

前記反応容器から前記冷却器へ至る経路に設けられ、前記反応容器から発生する前記昇華する成分を除去するトラップと、

前記反応容器に設けられ、前記反応容器内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口とを備える、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解装置。

【請求項6】 前記反応容器は、密閉可能である、請求項5記載の不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解装置。

【請求項7】 ステンレス製反応容器と、

前記反応容器内にグリコールを注入するための第1の注入手段と、

前記反応容器内に触媒を注入するための第2の注入手段と、

前記反応容器内に不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を注入するための第3の注入手段と、

前記反応容器を加熱するための加熱手段と、

前記反応容器内を冷却するための冷却手段と、

前記反応容器内の反応液を攪拌するための攪拌機と、

前記反応容器内から発生する昇華する成分を含む揮発性成分を液化するための冷却器と、

前記反応容器から前記冷却器へ至る経路に設けられ、前記反応容器から発生する前記昇華する成分を除去するト

ラップと、

前記反応容器に設けられ、前記反応容器内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口と、

前記取出口から取出された前記分解液を遠心分離するための遠心分離機と、

前記遠心分離機による遠心分離によって沈殿物を除去した後の前記分解液を、再合成反応させるために再び前記

反応容器内に注入するための第4の注入手段と、

前記反応容器内に無水マレイン酸を注入するための第5の注入手段と、

前記反応容器内に無水フタル酸を注入するための第6の注入手段と、

前記反応容器内にスチレンを注入するための第7の注入手段と、

前記再合成反応中の前記反応容器内に窒素ガスを流入するための窒素流入管とを備え、

前記加熱手段により加熱し、前記攪拌機により攪拌しながら、前記反応容器内で再生不飽和ポリエステル樹脂を再合成するための、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置。

【請求項8】 前記反応容器は、密閉可能である、請求項7記載の不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法および再利用装置に関するもので、特に、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を化学的に処理して工業的に価値のある原料を得ることによって再利用を図ろうとする方法およびその方法を実施するための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 たとえば、ボタンの多くは、不飽和ポリエステル樹脂から構成されている。このようなボタンは、不飽和ポリエステル樹脂シートを打ち抜き、得られた中間製品を削ることによって製造されている。しかしながら、この製造工程において産み出される打ち抜き屑や削り屑の量は、原料のほぼ50%程度を占めている。また、不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスに用いた繊維強化プラスチック製品（FRP船、バスタブ等）等の廃棄処理にも困っている。したがって、このような不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用が望まれるところである。

【0003】 しかしながら、不飽和ポリエステル樹脂は、熱硬化性樹脂であり、かつ三次元網目構造を有していることから、その廃棄物を、たとえばポリプロピレンのような熱可塑性樹脂で行なわれているように、再溶解して再成形することはできない。また、不飽和ポリエステル樹脂は、溶媒に溶かすこともできない。

【0004】 そこで、不飽和ポリエステル樹脂をマトリ

ックスに用いた繊維強化プラスチック(FRP)廃棄物を微粉碎し、これをそのままフィラーとして再利用する研究が行なわれている(福田宜弘、科学と工業、68(2)、60(1994))。しかしながら、この方法では、廃棄物粉末の量を増せば増すほど再生された樹脂の強度が低下し、強度は新しい不飽和ポリエステル樹脂量に専ら依存する、という問題に遭遇することが、本発明者によって確認されている。

【0005】他方、上述したFRPを、水蒸気雰囲気下、500℃の温度で分解し、フタル酸等の成分を得ようとする研究もある(小林良生、科学と工業、66(10)、452(1992);浜田和秀、細川純、西山昌史、高分子論文集、49(8)、655(1992);小林良生、第42回高分子夏季大学講演要旨集、p.134(1994))。また、FRPの水蒸気熱分解炉も考案されている。しかしながら、このようなFRPの熱分解には500℃といった高温が必要であり、そのために、この方法は、特殊な設備がなければ実施できない、という問題を有している。また、FRPに含まれているガラス繊維は、高温のため劣化する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】それゆえに、この発明の目的は、簡易な設備をもって、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を化学的に処理して工業的に価値のある原料を得ることによって再利用を図ろうとする方法、すなわち不飽和ポリエステル樹脂廃棄物をケミカルリサイクルする方法およびその方法を実施するための装置を提供しようとするのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用法は、上述した技術的課題を解決するため、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物をグリコールを用いて分解することによってグリコール類原料を得る工程を備えることを特徴としている。

【0008】好ましくは、グリコールを用いた分解は、圧力下で行なわれるとよい。

【0009】この発明は、前述したボタンの製造に使用された樹脂の廃棄物だけでなく、広く一般の不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用に適用することができる。また、この発明が適用される不飽和ポリエステル樹脂は、炭酸カルシウム等のフィラーを含んだものでも、ガラス繊維等を複合したものであってもよい。

【0010】この発明において、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物は、好ましくは、粉碎された後、グリコールを用いて分解処理される。この粉碎によって、廃棄物のグリコールを用いた分解がより促進されるからである。このような廃棄物の粉碎には、たとえば、衝撃式破砕機(ハンマー式またはチェーン式)、せん断式破砕機、切断式破砕機、圧縮式破砕機(ロール式、コンベア式またはスクリュ式)、スタンプミル、ボールミル、ロッドミ

ル、などによって行なうことができる。粉碎によって得られた廃棄物粉末の粒度は、小さいほうが好ましく、たとえば、目の開き300μmのふるいを通した粉末が有利に用いられる。

【0011】この発明において、グリコールを用いた分解のために用いられるグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ジブロムネオペンチルグリコール、などがある。

【0012】グリコールを用いた分解に際しては、好ましくは、触媒が用いられる。この触媒としては、たとえば、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、水酸化ナトリウム、メタンスルホン酸、または酢酸金属塩(たとえば、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウムなど)、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、などがある。なお、触媒を用いなくても、グリコールを用いた分解を行なうことは可能である。

【0013】グリコールを用いた分解に際して、好ましくは、150℃ないし250℃程度の温度が付与される。なお、この250℃程度という温度範囲の上限は、用いられるグリコールの沸点との関係で選ばれ、グリコールが液体状態を保ち得る温度とされる。また、温度の上限は、グリコールの酸化をそれほど生じさせない程度に選ばれるのが好ましい。

【0014】なお、廃棄FRPを処理する場合、このようなグリコールを用いた分解に際して付与される温度は、FRP中のガラス繊維を劣化させるには至らず、したがってガラス繊維を再度使用することができる。

【0015】また、グリコールを用いた分解は、窒素雰囲気下で行なうことが望ましい。なぜなら、グリコール等の酸化を防止するためである。

【0016】このような本願発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のグリコールを用いた分解は、以下のよう装置により実施可能である。

【0017】すなわち、この発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解装置は、ステンレス製反応容器と、反応容器内にグリコールを注入するための第1の注入手段と、反応容器内に触媒を注入するための第2の注入手段と、反応容器内に不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を注入するための第3の注入手段と、反応容器を加熱するための加熱手段と、反応容器内を冷却するための冷却手段と、反応容器内の反応液を攪拌するための攪拌機と、反応容器内から発生する昇華する成分を含む揮発性成分を液化するための冷却器と、反応容器から冷却器へ

至る経路に設けられ、反応容器から発生する昇華する成分を除去するトラップと、反応容器に設けられ、反応容器内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口とを備えている。

【0018】好ましくは、反応容器は、密閉可能であるとよい。なお、触媒としては、例えば水酸化ナトリウム等が用いられる。

【0019】さらに、この発明によれば、上述のようにして得られたグリコール類原料は、工業的に有用な樹脂を得るための原料として有効に用いることができる。たとえば、グリコール類原料を二塩基酸と反応させることにより、不飽和ポリエステル樹脂を合成することができる。また、グリコール類原料をジイソシアネート化合物と反応させることにより、ポリウレタン樹脂を合成することができる。

【0020】上述した不飽和ポリエステル樹脂を合成するために用いられる二塩基酸としては、不飽和二塩基酸および飽和二塩基酸があり、通常、これら両者がともに用いられる。不飽和二塩基酸としては、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、などがある。また、飽和二塩基酸としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘット酸（クロレンド酸）、テトラブROM無水フタル酸、などがある。また、テレフタル酸としては、ポリエステル繊維のアルカリ減量加工で排出されるテレフタル酸も用いることができる。

【0021】不飽和ポリエステル樹脂の合成は、通常法により行なうことができる。すなわち、反応温度を140℃ないし230℃とし、窒素下で水を留去しながら、2時間ないし6時間程度縮合させ、冷却後、スチレンを30%～40%入れ、重合禁止剤としてヒドロキノン

を0.02部加える。

【0022】他方、ポリウレタン樹脂を合成するためにグリコール類原料と反応させるジイソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、水添MDI、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、などがある。ポリウレタン樹脂の合成は、通常法によって行なうことができる。

【0023】このようにして再生された不飽和ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂は、成形材料、接着剤、塗料などとして用いることができる。また、これらの樹脂の成形には、通常用いられている、ハンドレイア

ップ成形、圧縮成形、注型成形、射出成形、反応射出成形、トランスファ成形、などが用いられる。

【0024】以上のような本願発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解および再合成は、以下のような装置により実施可能である。

【0025】すなわち、この発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置は、ステンレス製反応容器と、反応容器内にグリコールを注入するための第1の注入手段と、反応容器内に触媒を注入するための第2の注入手段と、反応容器内に不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を注入するための第3の注入手段と、反応容器を加熱するための加熱手段と、反応容器内を冷却するための冷却手段と、反応容器内から発生する昇華する成分を含む揮発性成分を液化するための冷却器と、反応容器から冷却器へ至る経路に設けられ、反応容器から発生する昇華する成分を除去するトラップと、反応容器に設けられ、反応容器内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口と、取出口から取出された分解液を遠心分離するための遠心分離機と、遠心分離機による遠心分離によって沈殿物を除去した後の分解液を、再合成反応させるために再び反応容器内に注入するための第4の注入手段と、反応容器内に無水マレイン酸を注入するための第5の注入手段と、反応容器内に無水フタル酸を注入するための第6の注入手段と、反応容器内にスチレンを注入するための第7の注入手段と、再合成反応中の反応容器内に窒素ガスを流入するための窒素流入管とを備え、加熱手段により加熱し、攪拌機により攪拌しながら、反応容器内で再生不飽和ポリエステル樹脂を再合成するものである。

【0026】好ましくは、反応容器は、密閉可能であるとよい。なお、触媒としては、例えば水酸化ナトリウム等が用いられる。

【0027】

【発明の作用効果】この発明によれば、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物から、工業的に有用なグリコール類原料を得ることができる。また、このようにグリコール類原料を得るためのグリコールを用いた分解は、比較的低い温度で、かつ比較的簡単な操作で可能であるので、比較的簡易な設備をもって、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用を可能とすることができる。

【0028】また、この発明によれば、グリコールを用いた分解を高温、圧力下で行なうことにより、分解速度を促進することができる。すなわち、圧力下で反応を行なうことにより、低沸点のグリコールを用いて、沸点以上の温度で反応を行なうことができる。ここで、グリコールは、低沸点のもののほど安価であるため、圧力下で反応を行なうことは、コストの低減にも効果がある。また、圧力下で反応を行なうために反応容器を密閉することは、酸化防止の点からも好ましい。

【0029】また、この発明による不飽和ポリエステル

樹脂廃棄物の分解装置および不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置は、ステンレス製反応容器を備えている。

【0030】このステンレス製反応容器は、ガラス製反応容器と比較して、アルカリに強く、より高温で使用することができる。また、このステンレス製反応容器は、攪拌のトルクが大きいため、グリコールに対する不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の割合を大きくすることができる。

【0031】さらに、この発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解装置および不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置は、反応容器が密閉可能であれば、圧力下で使用することができる。圧力下で使用した際には、用いるグリコールの沸点以上の温度で処理が可能となるため、分解促進に効果がある。

【0032】

【実施例】以下に、実施例に基づき、この発明をより具体的に説明する。

【0033】(A) 常圧下での実施例

以下の実施例1～16では、不飽和ポリエステル樹脂からなるボタンの打ち抜き屑を、MIYAKO DM-6粉砕機〔株〕みやこ物産製、回転数28,000/分、容量150g〕によって粉砕し、目の開き300 μ mのふるいを通して得られた粉末を、試料として供した。

【0034】(実施例1) EtONa触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、エチレングリコール100g、およびEtONa2gを、攪拌機および冷却器付きの1L3ツ口丸底フラスコ中に入れ、180℃で5時間、次いで200℃で8時間、それぞれ処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、テトラヒドロフラン（THF）で洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、4.5636gであって、54.4%の分解率であった。また、分解物をTHF溶液とし、標準ポリスチレンを基準として、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、分解物の分子量を測定したところ、数平均分子量は138、（重量平均分子量）／（数平均分子量）は1.05であった。

【0035】(実施例2) CH₃SO₃H触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、エチレングリコール100g、およびメタンスルホン酸2gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、180℃で5時間、次いで200℃で8時間、それぞれ処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、6.6807gであって、33.2%の分解率であった。また、分解物の分子量を実施例1と同様に測定したところ、数平均分子量は186、（重量平均分子量）／（数平均分子

量）は1.06であった。

【0036】(実施例3) MeONa触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物20g、エチレングリコール40g、ナトリウムメチラート2g、およびジメチルホルムアミド（DMF）50mlを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、150℃で5時間処理して、DMFを留去した後、さらに200℃で8時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、10.2216gであって、48.89%の分解率であった。

【0037】(実施例4) 無触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、およびエチレングリコール100gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、200℃で13時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、6.0431gであって、39.57%の分解率であった。

【0038】(実施例5) 比較的低温下でのグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、エチレングリコール20g、THF100ml、およびEtONa1gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、70℃で13時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、9.7670gであって、2.3%の分解率であった。

【0039】(実施例6) NaOH触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、エチレングリコール40g、および水酸化ナトリウム2gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、200℃で9時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、4.2357gであって、57.64%の分解率であった。

【0040】(実施例7) NaOH触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物100g、エチレングリコール120g、および水酸化ナトリウム1gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、200℃で24時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、46.0gで、54.0%の分解率であった。

【0041】さらに、残渣樹脂46.0gに、水酸化ナトリウム2g、ナトリウムエチラート2g、およびジエチレングリコール250gを加え、上と同様に、丸底フラスコ中に入れ、245℃で8.5時間処理した。次い

で、上と同様に、反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、0.8gであって、98.3%の分解率であった。

【0042】（実施例8）FRP廃棄物のグリコールを用いた分解

FRP廃棄物100g、エチレングリコール150g、および水酸化ナトリウム1gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、200℃で14時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、76.52gであって、23.43%の分解率であった。

【0043】（実施例9）酢酸亜鉛触媒によるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、エチレングリコール40g、および酢酸亜鉛0.5gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、200℃で7時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、5.8665gであって、41.34%の分解率であった。

【0044】（実施例10）プロピレングリコールによるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物10g、プロピレングリコール40g、およびナトリウムメチラート2gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、200℃で9時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、7.6956gであって、23.04%の分解率であった。GPCより、数平均分子量は293で、（重量平均分子量）／（数平均分子量）は1.03であった。

【0045】（実施例11）プロピレングリコールによるグリコールを用いた分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物20g、プロピレングリコール40g、およびナトリウムエチラート2gを、実施例1と同様の丸底フラスコ中に入れ、190℃で10時間処理した。このような処理によって得られた反応物をろ過し、THFで洗い、乾燥させた。ろ別された残渣樹脂は、15.3695gであって、23.15%の分解率であった。

【0046】（実施例12）再生不飽和ポリエステル樹脂の合成

実施例3で得られたエチレングリコール分解物（分解物9.7784g、分解に用いたエチレングリコール40g；0.644モル）を塩酸で中和し、マレイン酸74.8g（0.644モル）をこれに加えて、窒素下で、水を留去して、210℃で2時間反応させて、92.1gの再生不飽和ポリエステル樹脂を得た。GPCによれば、得られた樹脂の数平均分子量は1,121、

（重量平均分子量）／（数平均分子量）は1.38であ

った。

【0047】（実施例13）再生不飽和ポリエステル樹脂の合成

実施例11で得られたプロピレングリコール分解物（分解物4.6305g、分解に用いたプロピレングリコール40g；0.525モル）を塩酸で中和し、無水マレイン酸20.6g（0.210モル）および無水フタル酸46.7g（0.315モル）をこれに加えて、窒素下で、水を留去して、210℃で4時間反応させて、68.9gの再生不飽和ポリエステル樹脂を得た。GPCによれば、得られた樹脂の数平均分子量は1,508、（重量平均分子量）／（数平均分子量）は2.01であった。なお、比較のため、大日本インキ化学工業（株）製の「ポリライト210M」によれば、数平均分子量は1,646、（重量平均分子量）／（数平均分子量）は3.26である。

【0048】上で得られた不飽和ポリエステル樹脂68.9gに、スチレン45.9gを加えると同時に、メチルエチルケトンパーオキサイドおよびナフテン酸コバルトを、不飽和ポリエステル樹脂およびスチレンの合計重量に対して、それぞれ、1%および1%加えて得られた樹脂組成物を、プレキュアが25℃で2時間、ポストキュアが70℃で2時間の条件にて注型成形した。得られた成形品の曲げ強度は、132.2MPaであった。なお、上述した「ポリライト210M」の成形品の曲げ強度は、92.1MPaであった。

【0049】（実施例14）再生不飽和ポリエステル樹脂の合成

実施例11で得られたプロピレングリコール分解物（分解物4.6305g、分解に用いたプロピレングリコール40g；0.525モル）を塩酸で中和し、無水マレイン酸20.6g（0.210モル）およびポリエステル繊維の減量加工で排出されるテレフタル酸52.3g（0.315モル）をこれに加えて、窒素下で、水を留去して、210℃で4時間反応させて、69.5gの再生不飽和ポリエステル樹脂を得た。GPCによれば、得られた樹脂の数平均分子量は1,500、（重量平均分子量）／（数平均分子量）は2.00であった。

【0050】（実施例15）ガラス繊維の再使用

大日本インキ化学工業（株）製の不飽和ポリエステル樹脂「ポリライトBS210M」（スチレン30～40%含有）50gに、メチルエチルケトンパーオキサイドおよびナフテン酸コバルトを、上述の「ポリライトBS210M」の重量に対して、それぞれ、1%および1%加えると同時に、実施例8で回収したガラス繊維15gを加え、複合樹脂組成物を得た。この複合樹脂組成物を、プレキュアが25℃で2時間、ポストキュアが70℃で2時間の条件で注型成形した。得られた成形品の曲げ強度は140MPaであった。なお、比較のため、ガラス繊維を含有しない場合の曲げ強度は92.1MPa、市

販のFRPタンク（ガラス繊維30%含有）は134MPaであった。

【0051】（実施例16）再生ポリウレタン樹脂の合成

実施例3で得られたエチレングリコール分解物50gを塩酸で中和し、これに0.05gのトリエチレンジアミンおよび0.15gのオクテン酸スズ(II)を加え、混合した。この混合物に、25gのトルエンジイソシアネートを加え、さらに混合し、100℃で1時間反応させて、ポリウレタン樹脂を得た。

【0052】（B） 圧力下での分解の実施例

以下の実施例17～25および比較例1～2では、不飽和ポリエステル樹脂からなるボタンの打ち抜き屑を、ロータリーカッターミル〔（株）ホーライ製、Granulators U-140〕によって粒径3mmに、さらに、（株）吉田製作所製高速ハンマーミルにより、100メッシュに粉砕した粉末を試料として用いた。

【0053】また、ボタン削り屑は、そのままグリコールを用いた分解に用いた。なお、以下の比較例1～2は、本発明の実施例であるが、圧力下での分解例との比較という意味において比較例としたものである。

【0054】（実施例17）NaOH触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物（打ち抜き屑）2g、エチレングリコール20g、および水酸化ナトリウム0.2gを、オートクレーブ耐圧ガラス工業（株）製TVS-N2型（キャップボルト方式）に入れ、250℃で5時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、水およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.7683gで、分解率は61.6%であった。

【0055】また、分解物の分子量を実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が269、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.24であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が229、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.01であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が141、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.03であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が182、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.39であった。

【0056】（実施例18）NaOH触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物（打ち抜き屑）2g、エチレングリコール20g、および水酸化ナトリウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、270℃で3時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、水およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.7579gで、分解率は62.10%であった。

【0057】（実施例19）NaOH触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物（打ち抜き屑）2g、エチレングリコール20g、および水酸化ナトリウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、280℃で3時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、水およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.7213gで、分解率は63.94%であった。

10 【0058】（実施例20）NaOH触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物（打ち抜き屑）2g、エチレングリコール20g、および水酸化ナトリウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、290℃で3時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、水およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.4891gで、分解率は75.55%であった。

【0059】また、分解物の分子量を実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が235、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.01であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が156、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.02であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が156、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.06であった。

【0060】（比較例1）NaOH触媒による大気下での分解

30 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物（打ち抜き屑）10g、エチレングリコール40g、および水酸化ナトリウム2gを、実施例1と同様の攪拌機および冷却機付きの1L3ツ口丸底フラスコ中に入れ、200℃で9時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、THFで洗い、乾燥させた。濾別された残渣樹脂は4.2357gであって、47.64%の分解率であった。

【0061】（実施例21）NaOH触媒による圧力下でのFRPの分解

FRP廃棄物2g、エチレングリコール20g、および水酸化ナトリウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、290℃で7時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、水およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後のガラス繊維も含めた残渣樹脂は0.7055gで、分解率は廃棄FRPに対して64.73%であった。

【0062】また、分解物の分子量を実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が243、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.05であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が131、（重量平均分子量）／（数平均分子量）が1.01であった。分解物の全体ピ

13

ークは、数平均分子量が190、(重量平均分子量) / (数平均分子量) が1.13であった。

【0063】(比較例2) NaOH触媒による大気下でのFRPの分解

FRP廃棄物100g、エチレングリコール150g、および水酸化ナトリウム1gを、実施例1と同様の攪拌機および冷却機付きの1L3ツ口丸底フラスコ中に入れ、200℃で14時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、THFで洗い、乾燥させた。濾別された残渣樹脂は76.52gであって、23.43%の分解率であった。

【0064】(実施例22) MgO触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物(打ち抜き屑)2g、エチレングリコール20g、および水酸化マグネシウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、250℃で5時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、希塩酸およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.8458gで、分解率は57.71%であった。

【0065】(実施例23) BaO触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物(打ち抜き屑)2g、エチレングリコール20g、および酸化バリウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、250℃で5時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、希塩酸およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.8967gで、分解率は55.17%であった。

【0066】(実施例24) CaO触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物(打ち抜き屑)2g、エチレングリコール20g、および酸化カルシウム0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、250℃で5時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、希塩酸およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.8924gで、分解率は55.38%であった。

【0067】(実施例25) 酢酸亜鉛触媒による圧力下での分解

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物(打ち抜き屑)2g、エチレングリコール20g、および酢酸亜鉛0.2gを、実施例17と同様の容器に入れ、250℃で5時間処理した。このような処理によって得られた反応物を濾過し、希塩酸およびTHFで洗い、乾燥させた。乾燥後の残渣樹脂は0.9600gで、分解率は51.97%であった。

【0068】(C) ステンレス製装置を用いた実施例
図1は、この発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置の一例の概略構成を示す図である。

14

【0069】図1を参照して、この装置は、密閉可能なステンレス製100L反応容器1と、反応容器1内に注入するためのグリコールを貯蔵する第1のタンク2と、反応容器1内に注入するための水酸化ナトリウムを貯蔵する第2のタンク3と、反応容器1内に注入するための不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を貯蔵するための第3のタンク4とを備えている。

【0070】また、反応容器1には、反応容器1を加熱および冷却するための熱媒ボイラ5と、反応容器1内の反応液を攪拌するためのモータ20により回転される攪拌機6が取付けられている。

【0071】さらに、反応容器1には、反応容器1内から発生する揮発性成分を液化するための冷却器7と、冷却器7により液化された液体を受けるための受器8が設けられている。

【0072】ここで、反応容器1内から発生する揮発性成分のうちには、フタル酸等の昇華性成分も含まれるが、このような昇華性成分が直接冷却器7内に送り込まれると、固体化して冷却器7の管部を詰まらせる恐れがある。そこで、この装置においては、反応容器1から冷却器7へ至る経路に、トラップ9が設けられている。このトラップ9は、図2に示すように構成され、ここでフタル酸等の昇華性成分が除去される。

【0073】さらに、反応容器1は、その下部に、反応容器1内での分解反応により得られた分解液を取出すための取出口10を有している。

【0074】また、この装置は、取出口10から取出された分解液から未反応物およびガラス繊維等のフィラーを除去するための遠心分離機12を備えている。

【0075】さらに、この装置は、遠心分離により沈殿物が除去された後の分解液を、再合成反応させるために再び反応容器1内に注入するために貯蔵する第4のタンク13と、反応容器1内に注入するための無水マレイン酸を貯蔵する第5のタンク14と、反応容器1内に注入するための無水フタル酸を貯蔵する第6のタンク15と、反応容器1内に注入するためのスチレンを貯蔵する第7のタンク16と、再合成反応中の反応容器1内に窒素ガスを流入するための窒素流入管18とを備えている。

【0076】このように構成される再利用装置を用いて、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解および再合成反応は、以下のように行なわれる。

【0077】まず、反応容器1内に、第1のタンク2よりグリコールを注入した後、冷却水を流して冷却器7を作動させる。この冷却器7により、反応中に発生した揮発性成分は液化され、受器8に溜められる。受器8内の液体は、適宜反応容器1内に戻される。また、フタル酸等の昇華性成分は、冷却器7に至る前に予めトラップ9で除去される。

【0078】次に、モータ20により攪拌機6を回転さ

せて、反応容器1内の溶液の攪拌を開始する。続いて、第2のタンク3より触媒として水酸化ナトリウムを反応容器1内に注入した後、熱媒ボイラ5を用いて反応容器1内を加熱する。次いで、第3の容器4より不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を反応容器1内に投入し、分解反応を行なわせる。

【0079】分解反応終了後、熱媒ボイラ5を冷却に切り替えて、所定の温度まで反応容器1内を冷却する。そして、バルブ11を開けて、反応容器1内の分解液を出口10より取出す。取出された分解液は、遠心分離機12により遠心分離され、沈殿物が除去された後、ポンプ17で第4のタンク13に送られる。

【0080】以上の分解反応により得られた分解液は、次に再合成反応のため、再び反応容器1内に注入される。

【0081】次に、反応容器1内に、第5のタンク14より無水マレイン酸を注入し、さらに第6のタンク15より無水フタル酸を注入する。続いて、熱媒ボイラ5により反応容器1内を加熱して、再合成反応を行なわせる。なお、再合成反応においては、窒素流入管18より窒素ガスを流入し、攪拌機6により反応液の攪拌を行なう。

【0082】反応後、冷却した後、反応容器1内に第7のタンク16よりスチレンを注入して、再生不飽和ポリエステル樹脂が得られる。この再生樹脂をタンク19に貯蔵する。

【0083】以下、この装置を用いて、不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解および再合成を行なった実施例について説明する。

【0084】以下の実施例26～30では、不飽和ポリエステル樹脂からなるボタンの打ち抜き屑を、ロータリーカッターミル〔(株)ホーライ製、Granulators U-140〕によって粒径3mmに、さらに、(株)吉田製作所製高速ハンマーミルにより、100メッシュに粉碎した粉末を試料として用いた。

【0085】また、ボタン削り屑はそのままグリコールを用いた分解に用いた。

(実施例26) ステンレス製装置でのエチレングリコールを用いた分解

ステンレス製100L反応容器1に、薬品注入タンク2よりエチレングリコール40kgを入れ、冷却水を流して冷却器7を作動させるとともに、攪拌機6を回転させて攪拌(24rpm)を開始した。

【0086】次いで、薬品注入タンク3より水酸化ナトリウム800gを反応容器1内に入れ、熱媒ボイラ5により温度を上げた。次いで、タンク4より不飽和ポリエステルボタン削り屑20kgを反応容器1内に投入した。

【0087】197℃に昇温後、4時間40分処理した。反応後、熱媒ボイラ5を冷却に切り替え、反応容器

1内を150℃にした後、反応容器1下部のバルブ11を開け、遠心分離機12により未分解物を除去した。分解液は43.45kg得られ、分解率は17.25%であった。

【0088】分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が247、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.05であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が147、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.03であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が201、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.12であった。

【0089】(実施例27) ステンレス製装置でのジエチレングリコールを用いた分解

ステンレス製100L反応容器1に、薬品注入タンク2よりジエチレングリコール50kgを入れ、冷却水を流して冷却器7を作動させるとともに、攪拌機6を回転させて攪拌(24rpm)を開始した。

【0090】次いで、薬品注入タンク3より水酸化ナトリウム800gを入れ、熱媒ボイラ5により温度を上げた。次いで、タンク4より不飽和ポリエステルボタン削り屑30kgを反応容器1内に投入した。

【0091】230℃に昇温後、10時間処理した。反応後、熱媒ボイラ5を冷却に切り替え、反応容器1内を150℃にした後、反応容器1下部のバルブ11を開け、遠心分離機12により未分解物を除去した。分解液は73.95kg得られ、分解率は79.83%であった。

【0092】分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が2,084、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.14であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が300、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.14であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が155、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.02であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が333、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が2.93であった。

【0093】(実施例28) ステンレス製装置でのトリエチレングリコールを用いた分解

ステンレス製100L反応容器1に、薬品注入タンク2よりトリエチレングリコール50kgを入れ、冷却水を流して冷却器7を作動させるとともに、攪拌機6を回転させて攪拌(24rpm)を開始した。

【0094】次いで、薬品注入タンク3より水酸化ナトリウム800gを入れ、熱媒ボイラ5により温度を上げた。次いで、タンク4より不飽和ポリエステルボタン削り屑29kgを投入した。

【0095】250℃に昇温後、5時間処理した。反応後、熱媒ボイラ5を冷却に切り替え、反応容器1内を1

50℃にした後、反応容器1下部のバルブ11を開け、遠心分離機12により未分解物を除去した。分解液は72.6kg得られ、分解率は77.93%であった。

【0096】分解物の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、得られた分解物のピーク1は、数平均分子量が2,744、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.16であった。分解物のピーク2は、数平均分子量が893、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.05であった。分解物のピーク3は、数平均分子量が462、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.03であった。分解物の全体ピークは、数平均分子量が586、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.53であった。

【0097】(実施例29)不飽和ポリエステル樹脂の再合成

実施例26で得られたエチレングリコール分解物40kg(エチレングリコール当量10.75mol/kg、日本分析化学会編、分析化学便覧、p.316(1971)丸善、フタル化法により分析)を薬品注入タンク13より反応容器1内に入れ、塩酸で中和した。次いで、反応容器1内に無水マレイン酸16.9kgを薬品注入タンク14より注入し、無水フタル酸38.2kgを薬品注入タンク15より加えた。窒素流入管18より窒素ガスを60L/時で流しながら、攪拌機6により攪拌(84rpm)し、加熱して生成する水を留去して、210℃で4時間反応させた。

【0098】その後、80℃に冷却し、ハイドロキノン13.6g、スチレン37.4kgを薬品注入タンク16より加えた。このようにして、124.8kgの再生不飽和ポリエステル樹脂が得られた。この再生樹脂をタンク19に貯蔵した。

【0099】得られた樹脂の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、数平均分子量が1,274、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.62であった。なお、参考までに、大日本インキ化学工業(株)製ポリライト210Mは、数平均分子量が1,646、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が3.26である。

【0100】(実施例30)不飽和ポリエステル樹脂の再合成

実施例28で得られたトリエチレングリコール分解物60kg(エチレングリコール当量2.25mol/kg、日本分析化学会編、分析化学便覧、p.316(1971)丸善、フタル化法により分析)を薬品注入タンク13より反応容器1内に入れ、酢酸で中和した。次いで、

反応容器1内に無水マレイン酸13.24kgを薬品注入タンク14より注入した。窒素流入管18より窒素ガスを60L/時で流しながら、攪拌機6により攪拌(84rpm)し、加熱して生成する水を留去して、200℃で3時間反応させた。

【0101】その後、80℃に冷却し、ハイドロキノン10.10g、スチレン30.35kgを薬品注入タンク16より加えた。このようにして、101.2kgの再生不飽和ポリエステル樹脂が得られた。この再生樹脂をタンク19に貯蔵した。

【0102】得られた樹脂の分子量を、実施例1と同様にGPCにより測定した。その結果、数平均分子量が906、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が1.61であった。なお、参考までに、大日本インキ化学工業(株)製ポリライト210Mは、数平均分子量が1,646、(重量平均分子量)/(数平均分子量)が3.26である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用装置の一例の概略構成を示す図である。

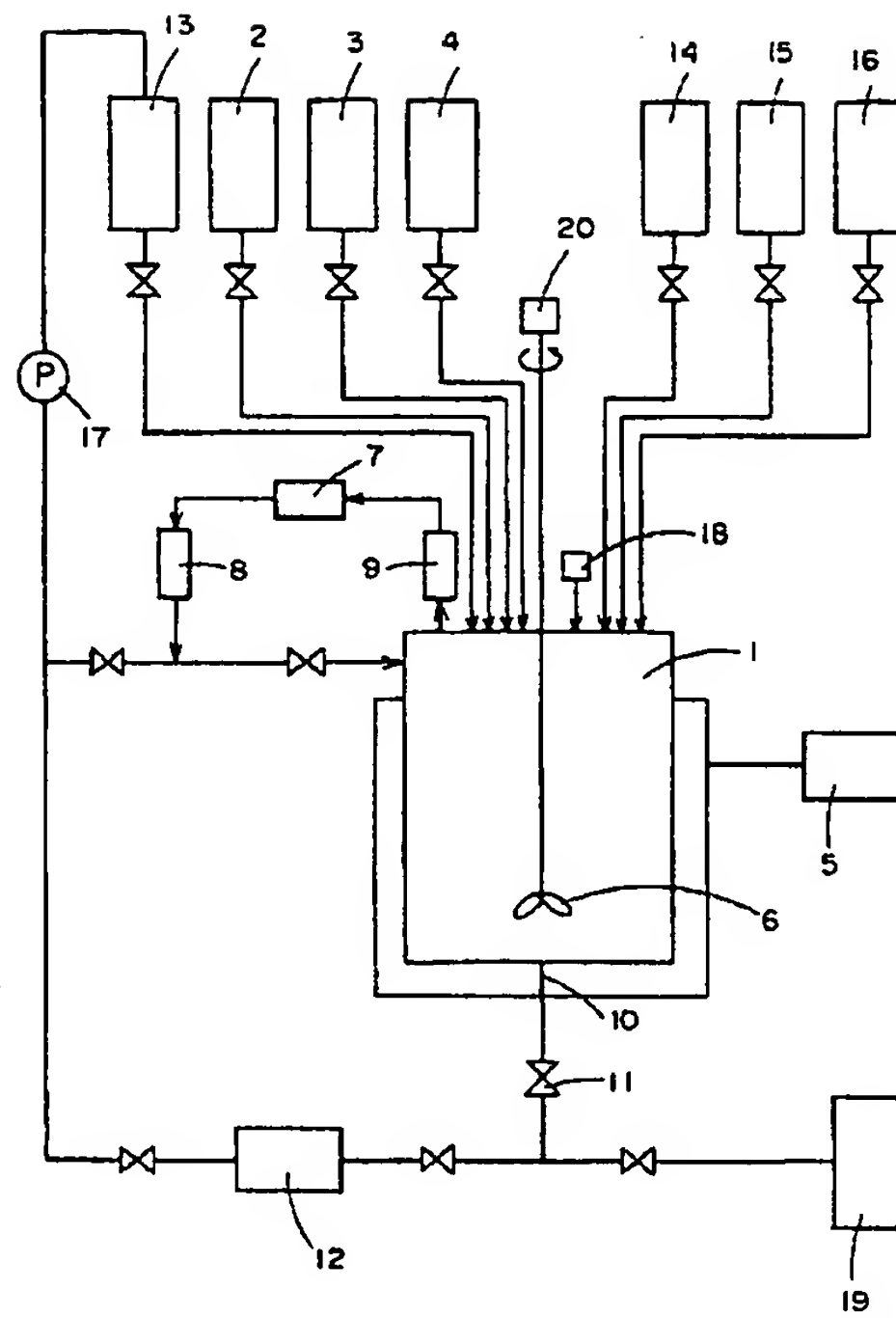
【図2】図1の装置のトラップを説明するための図である。

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 第1のタンク
- 3 第2のタンク
- 4 第3のタンク
- 5 熱媒ボイラ
- 6 攪拌機
- 7 冷却器
- 8 受器
- 9 トラップ
- 10 取出口
- 11 バルブ
- 12 遠心分離機
- 13 第4のタンク
- 14 第5のタンク
- 15 第6のタンク
- 16 第7のタンク
- 17 ポンプ
- 18 窒素流入管
- 19 再生不飽和ポリエステル樹脂タンク
- 20 モータ

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

【図1】



【図2】

